

VŠB – Technická univerzita Ostrava
Fakulta strojní
Katedra mechanické technologie

**Galvanické pomosazení ocelových kordů
v kyanidových lázních**

Galvanic Braze of Steel Cords in Cyanide Solutions

Student:	Ligocki Vlastimil
Vedoucí bakalářské práce:	doc. Ing. Kristofory František, CSc.

Ostrava 2010

Zadání bakalářské práce

Student: **Vlastimil Ligocki**
Studijní program: B2341 Strojírenství
Studijní obor: 2303R002 Strojírenská technologie
Specializace: 70 Strojírenská technologie
Téma: Galvanické pomosazení ocelových kordů v kyanidových lázních

Galvanic Braze of Steel Cords in Cyanide Solutions

Zásady pro vypracování:

1. Zhodnocení současného stavu, úvod do problematiky, technol. postup tažení.
2. Elektrochemické povrchové ochrany ocelových kordů.
3. Obecné zákonitosti elektrochemického vylučování kovů, konstrukční a technologické zásady návrhu pokovovaných součástí, zařízení pro pomosazování.
4. Návrh technologického postupu s ohledem na kvalitu povlaku, korozní vlastnosti a normativní předpisy.
5. Experimentální část-zkoušky opotřebení, zkoušky navrženého technologického režimu, vyhodnocení, výběr optimální varianty.
6. Zhodnocení výsledků a závěr.

Seznam doporučené odborné literatury:

- STRAUCH, A. *Galvanotechnisches Fachwissen*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1987, 511s.
- KRISTOFORY, F., PŘIKRYL, Z., SZELAG, P., VÍTEK, J. *Elektrochemické povlakování, 3. díl*. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2005, 113 s, ISBN 80–248-0913–3
- KUBIŠTA, Z. *Rozbor lázní pro povrchovou úpravu kovů*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1980
- PTÁČEK, M., ERLEBACH, J., LISCHKE, P., MATĚJKA, Z. *Čištění odpadních vod z galvanotechniky a chemické povrchové úpravy kovů*, Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1981
- KUBIŠTA, Z. *Rozbor lázní pro povrchovou úpravu kovů*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1980
- BARTL, D. O., MUDROCH, O. *Technologie chemických a elektrochemických povrchových úprav, I. díl*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1956, 448 s.


Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. František Kristofory, CSc.**

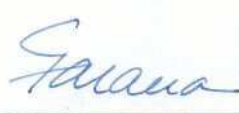
Datum zadání: 18.12.2009

Datum odevzdání: 21.05.2010





prof. Ing. Jiří Hrubý, CSc.
vedoucí katedry



prof. Ing. Radim Farana, CSc.
děkan fakulty

Místopřísežné prohlášení studenta

Prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci včetně příloh vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě24.5. 2010.....

.....*Martin Štěpánek*.....

podpis studenta

Děkuji vedoucímu práce doc. Ing. Františku Kristoforymu, CSc. za náměty, připomínky a rady při vedení mé bakalářské práce.

V Ostravě^{24.5.2010}.....

.....^{Rostislav S.}.....

podpis studenta

Prohlašuji, že

- byl jsem seznámen s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 – školní dílo.
- беру на ве́домі́, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB–TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB–TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o zápočtové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB–TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB–TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít toto dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB–TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB–TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- беру на ве́домі́, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě : 24.5. 2010


.....

podpis studenta

Jméno a příjmení autora práce: Vlastimil Ligocki

Adresa trvalého pobytu autora práce: U Vodojemu 80
735 14 Orlová

ANOTACE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

LIGOCKI, V. *Galvanické pomosazení ocelových kordů v kyanidových lázních: bakalářská práce*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní, katedra mechanické technologie, 2010, 44 s. Vedoucí práce: Kristofory, F.

Bakalářská práce se zabývá problematikou výroby a povrchové úpravy ocelových kordů, která je součástí linky ISC 44 a navrženým technologickým postupem, který je velmi důležitý pro přísné požadavky kladené na patentový drát těchto ocelových kordů. Tato pomosazovací linka ISC 44 zahrnuje vlastní tažení a patentování ocelového drátu. Požadavky pomosazeného ocelového kordu musí splňovat řadu kritérií, mezi nejdůležitější vlastnosti patří adheze zaručující požadovanou přilnavost ocelových kordů k pryži. Důležité je statické a dynamické testování, které zahrnují tahové, ohybové a krutové zkoušky. Tyto zkoušky se provádějí denně ve zkušební laboratoři. Přínosem bakalářské práce pro závod Ocelové Kordy je zlepšení stávajícího stavu a navržení nového technologického postupu ve změně složení mosazné vrstvy na drátě s pozitivními výsledky.

ANNOTATION OF BACHELOR THESIS

LIGOCKI, V. *Galvanic Braze of Steel Cords in Cyanide Solutions: Bachelor Thesis*. Ostrava: VŠB – Technical University of Ostrava, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Mechanical Technology, 2010, 44 p. Thesis head: Kristofory, F.

The bachelor thesis is focused on problems with production and surface treatment of steel cords, which are parts of the line ISC 44. By this I would like to introduce unique technology including production procedure itself, which is very important for strict requirements of patent needle for the steel cords. This brassing line ISC 44 includes self melting and patenting steel needle. Requirements for brassed steel cord must meet a lot of criteria. The most important thing is adhesion, which insures requested grip of steel cords to rubber. Static and dynamic testing is important too. Stroke, bend and torion must be tested. This tests are common at test laboratory and we can always repeat them, but we need to meet exact regules in determined technological procedures.

Obsah

Úvod	11
1 Přehled současného stavu	13
1.1 Druhy mosazení předtahového kordu	14
1.1.1 Průběžné termomodifuzní mosazení	14
1.1.2 Průběžné elektrolytické mosazení	15
1.2 Základní složení ocelového drátu	15
1.3 Úprava drátu před tažením	15
1.3.1 Moření v kyselině chlorovodíkové, HCl	16
1.3.2 Moření v tetraboritanu sodném, Na ₂ B ₄ O ₇	16
1.3.3 Sušení	16
1.4 Tažení drátu	16
1.5 Patentování s následnou úpravou ocelového drátu	17
1.5.1 Patentovací (muflová) pec	18
1.5.2 Olověná lázeň	18
1.5.3 Moření v kyselině chlorovodíkové, HCl	20
1.5.4 Elektrolytické moření v kyselině sírové, H ₂ SO ₄	20
1.5.5 Depasivace	21
1.5.6 Mosazení	21
1.5.7 Obecně platné vztahy	24
1.5.8 Sušení pomosazeného drátu	25
1.5.9 Navíjení a další zpracování.....	25
Experimentální část :	
2 Řešení stávající problematiky související s kvalitou povlakovaných drátů	26
2.1 Snížení teploty mosazící lázně	26
2.2 Zvýšení obsahu NaCN v mosazící lázni	27
2.3 Změna poměru kovů (Cu/Zn) rozpuštěných v lázni	28
2.4 Změna složení mosazných anod (Cu/Zn) z 70/30 na 63/37 [%]	29
2.5 Kombinace použitých metod	29
3 Volba počtu vzorků, metodiky zkoušení, použitého zařízení a výsledků zkoušek ..	31
3.1 Statická zkouška tahem	31
3.1.1 Použité zařízení	31

3.1.2	Použité vzorky drátu	32
3.1.3	Výsledky zkoušek	33
3.2	Zkouška drátu střídavým ohybem	33
3.2.1	Použité zařízení	34
3.2.2	Použité vzorky drátu	34
3.2.3	Výsledky zkoušek	35
3.3	Zkouška drátu krutem	35
3.3.1	Použité zařízení	35
3.3.2	Použité vzorky drátu	36
3.3.3	Výsledky zkoušek	37
3.4	Metalografické vyhodnocení	37
3.5	Adhezní zkouška mosazi k pryži	40
4	Hodnocení a závěr	41
	Použitá literatura	44
	Přílohy	

Seznam použitého značení

A	[-]	Elektrochemický ekvivalent
I	[A]	Proud
Z	[%]	Kontrakce
F _m	[N]	Tržná síla
I _{SK}	[A]	Skutečný proud
L _Z	[mm]	Zkušební délka drátu
N _K	[%]	Počet krutů
N _O	[mm]	Počet ohybů
R _O	[MPa]	Pevnost drátu
a	[g/kg]	Množství
d	[mm]	Průměr
v	[m/min]	Rychlost
η	[%]	Účinnost
ρ	[g/cm ³]	Hustota

Úvod

Zpracovaná bakalářská práce se zabývá problematikou patentování ocelového drátu a následnou povrchovou úpravou. Tato povrchová úprava ocelového drátu mosazením v kyanidových lázních se provádí na patro-pomosazovací lince ISC 44. Pomosazení ocelového drátu musí splňovat velmi důležité vlastnosti, což je tažnost a adheze. Adheze, neboli přilnavost musí zaručit požadované spojení mosazného povlaku s pryží. Současná technologie pomosazování na lince ISC 44 vykazuje kvalitní povrchovou úpravu.

Bohumínský drátovenský průmysl byl založen v roce 1896 Moravskoslezskou akciovou společností. Vyráběly se zde tažené dráty z železa a oceli, trolejové dráty z mědi a bronzů, dráty z barevných kovů pro telefonní a telegrafní vedení, hřebíky aj. Drátovny Bohumín v 30. letech 20. století patřily k největším podnikům svého druhu v Evropě. V 50. letech došlo ke spojení železáren a drátoven, vznikl podnik Gustava Klimenta n.p. V roce 1978 byla uvedena do provozu nová část drátoven pro výrobu ocelových kordů a patních lan pro pneumatiky a výrobu hadicových drátů. Drátovny byly od roku 1993 převedeny ze státního podniku na ŽDB a.s., kde se do současnosti vyrábí široký sortiment ocelových drátů pro průmyslové použití. Závod Ocelové kordy vyrábí nejen ocelové kordy do pneumatik ale i hadicové dráty pro patní lana, prostorově zvlněné kartáčnické dráty aj.

Závod Ocelové kordy má dlouholetou tradici v České republice a svým objemem produkce se ve velké míře prosazuje na tuzemském i zahraničním trhu. Velká část vývozu je směřována na náročné trhy EU. V zájmu závodu je vyrábět vysoce kvalitní výrobky. Na tento trend navazuje i náplň mé bakalářské práce.

Bakalářská práce se zabývá praktickou změnou určitých parametrů mosazícího procesu a v následném vyhodnocení změn chemického složení mosazného povlaku (snížení obsahu mědi v mosazné vrstvě z $70 \pm 2,5$ % na $63,5 \pm 2,5$ %), bez negativního dopadu na další zpracování patentovaného ocelového drátu ve výrobním procesu, kvalitu a hodnotu adheze výsledného výrobku – ocelového kordu k pryži. Na základě všech dostupných zdrojů včetně využití odborných zkoušek v praxi jsem ověřoval za účasti pracovníka technologie zmiňované zkoušky a vyhodnocení. Používané výrobní zařízení a technologický postup neumožňuje nanášení mosazné vrstvy na dráty s tak rozdílným obsahem mědi současně. Proto bylo nutné nalézt kompromisní řešení, které umožňovalo bez nákladných zásahů do výrobního zařízení pomosazovat dráty s různým obsahem mědi v mosazi, podle požadavků jednotlivých zákazníků.

Vlivem nedostatků v hodnocení a částečné zastaralosti procesu jsem navrhl snížení technologických podmínek s velice dobrými a objektivními výsledky.

1 Přehled současného stavu

Technologii pro povrchovou úpravu kyanidového mosazení zakoupil závod Ocelové kordy v 70. letech od firmy Bekaert. Nanášení mosazného povlaku jinou technologií než v kyanidových lázních se v 70. letech nepoužíval. I když se tato forma nanášení povlaku používá dodnes a vykazuje kvalitní nanesenou mosaznou vrstvu, začíná se od tohoto procesu upouštět. Důvod je zcela jednoznačný, a to z hlediska ekologie. Likvidace nebezpečného toxického odpadu vznikajícího při procesu mosazení v kyanidových lázních vykazuje velmi náročnou a drahou operaci. Nebezpečný odpad likviduje externí firma zabývající se touto problematikou.

Mosaz je slitina mědi a zinku. Ve základním složení (Cu 70 % a Zn 30 %), a hustotě $8,58 \text{ g/cm}^3$ až $8,60 \text{ g/cm}^3$. V tomto zjednodušeném složení vykazuje mosaz maximální tažnost. Teplota tavení je 850°C až 920°C .

- **Rozdělení kyanidových mosazících lázní**

- vylučující žluté mosazné povlaky – (Cu 55% až 70% ; Zn 45% až 30%)
- vylučující bílé mosazné povlaky – (Cu 5% až 25% ; Zn 95% až 75 %)
- vylučující tombakové mosazné povlaky – (Cu 80% až 90% ; Zn 20% až 10%) [6].

Pomosazené ocelové kordy pro osobní a nákladní automobily používají žluté mosazné povlaky s množstvím mědi a zinku v rozsahu (Cu 67% až 73% ; Zn 33% až 27%).

Uplatnění shledáváme při pomosazení ocelových kordů do pneumatik nejen pro automobilový průmysl. Využití této technologie je i pro povrchovou úpravu ocelových drátů vysokotlakých hadic, kruhových patních lan, drátů pro řezání krystalů v elektrotechnickém průmyslu a také kartáčnického prostorově zvlněného drátu.

Ocel s pryží vykazuje špatnou přilnavost. Pomosazením ocelových kordů zlepšíme požadované adhezní vlastností k pryži. K tomuto účelu postačuje mosazný povlak o tloušťce $0,7 \text{ }\mu\text{m}$ až $1,5 \text{ }\mu\text{m}$. Tato schopnost mosazi s pryží vykazovat dobré adhézní vlastnosti se v automobilovém průmyslu využívá po celém světě.

1.1 Druhy mosazení předtahového kordu

- průběžné termodifuzní mosazení
- průběžné elektrolytické mosazení

1.1.1 Průběžné termodifuzní mosazení

Moderní metoda povrchové úpravy nanášení mosazného povlaku termodifuzí spočívá v odděleném nanášení kovů (Cu a Zn) s následným zahřátím ocelového drátu a tím vzájemné difuzí kovů, kde dochází na ocelovém drátu k vytvoření mosazného povlaku.

Zařízení k průběžnému termodifuznímu mosazení ocelového drátu vyrábí např. firma Bekaert. Následné operace probíhající při termodifuzním mosazení nám přiblíží stručný technologický postup pokovení. Po odvinutí drátů se stanoveným uspořádáním, se moří dráty elektrolyticky v H_2SO_4 , následuje oplach vodou, odmaštění elektrolyticky v NaOH s vodním oplachem. Dále dráty vstupují do mědicího elektrolytického procesu s vodní oplachem s následným elektrolytickým zinkováním a opětovným oplachem vodou. Následuje termodifuzní elektrický ohřev drátu vlastním odporem na teplotu 450°C na délce cca. 3,8 m s konečným navíjením pomosazeného drátu na cívky. Průběžná rychlost posuvu drátu je $28 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. Parametry pokovování jsou uvedeny v tab.1 [2].

Ukazatel		Jednotka	Mědění	Zinkování
Délka lázně		m	24,74	3,72
Složení elektrolytu	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	32 - 35	-
	$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	135 – 140	-
	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	85 – 90	-
	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	-	300 – 400
	$\text{AlSO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	-	10 – 70
Teplota elektrolytu		$^\circ\text{C}$	40	25
Proudová hustota		$\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$	9,1	28
Teplota termodifuzního ohřevu		$^\circ\text{C}$	450	

Tab.1 Parametry termodifuzního mosazení

1.1.2 Průběžné elektrolytické mosazení (v kyanidech)

Pro povrchovou úpravu ocelového drátu v kyanidových lázních používáme mosazící linky, které vykazují kvalitní povrchovou úpravu. Na evropském trhu se již tyto linky používají jen zřídka a to jen v zemích jako je např. Francie, Belgie a Rumunsko. Hlavní hledisko upouštění od těchto technologií nanášení mosazných povlaků jsou zpřísňující se požadavky ze strany ekologie.

1.2 Základní složení ocelového drátu

Řízeně ochlazovaný válcovaný drát (ŘOVD) určený pro výrobu kordů do automobilových pneumatik je vyroben z uhlíkové oceli třídy 12, pocházející z Třineckých železáren s označením C 80 K. Tabulková hodnota obsahu dusíku (N) nesmí být vyšší než 0,007 % v rozboru tavby pro stanovený ocelový drát. Chemické složení oceli je uvedeno v tab. 2 [1].

Označení oceli C80K (složení v %)								
C	Mn	Si	P	S	P+S	Cr	Ni	Cu
0,80-0,85	0,46-0,60	0,15-0,30	0,012 max.	0,015 max.	0,025 max.	0,08 max.	0,06 max.	0,08 max.

Tab.2 Chemické složení ocelí v %

1.3 Úprava drátu před tažením

- moření v HCl s následným vodním oplachem
- moření v $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (tzv.boraxování)
- sušení

Ocelový válcovaný drát po tepelném zpracování je na svém povrchu pokryt vrstvou okujů, které vznikají za přítomnosti kyslíku při vyšších teplotách. Nežádoucí okuje jsou u uhlíkových ocelí tvořeny několika po sobě následnými vrstvami, které se na sebe vážou v daném pořadí (wüstit FeO , magnetit Fe_3O_4 a hematit Fe_2O_3) [3].

1.3.1 Moření v kyselině chlorovodíkové, HCl

Odstranění okují se provádí v lázni HCl. Teplota této kyselé lázně se pohybuje v rozmezí od 50 °C do 60 °C . Abychom také zaručili lepší účinnost moření přidáváme přísadu ROGAL 11, použitím této přísady zlepšíme čistící a odmašťující účinek lázně a větší čistotu povrchu. Moření se provádí vsazováním svitků ocelových drátů do koncentrované 15% kyselé lázně, kde se okuje rozpouštějí na chloridy a sírany železa [3].

- **Oplach vodou**, zaručuje odstranění - zbytku kyseliny
 - ulpěných solí Fe
 - nežádoucí kal z lázně

1.3.2 Moření v tetraboritanu sodném, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (borax)

Tetraboritan sodný je anorganická sloučenina v podobě bílého prášků. Tato látka se míchá v poměru 1:10 s vodou ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) při teplotě lázně 90°C, což nám zajišťuje potřebné nanesení ochranného povlaku na ocelové svitky, při době ponoru v rozmezí 5 min. až 10 min. Tento povlak slouží jako ochranný prvek proti oxidaci, ale hlavně jako prostředek (mazivo) ke snadnějšímu tažení za studena. Provozy pracující s boraxem jsou čistší, což je také žádoucí i pro obsluhu [7].

1.3.3 Sušení

Po vytažení drátu z mořící lázně se ocelový drát suší v plynově vytápěných pecích, při teplotě vzduchu 180°C až 230°C a době 5 min až 10 minut. Sušením odstraňujeme z drátů nežádoucí difundovaný vodík a vlhkost vznikající při moření v kyselině, která by způsobovala další korozi drátu.

1.4 Tažení drátu (za studena)

Pro výrobu ocelových kordů osobních a nákladních automobilů se používá řízeně ochlazovaný ocelový drát Ø 5.5 mm s chemickým složením (viz. Tab.4) s pevností

1280 MPa, uhlíkové oceli třídy 12. Tyto ocelové dráty jsou používány pro výrobu patentovaných drátů. Povrchově upravené dráty podstupují tažení na drátotazích, které plastickou deformaci utváří drát na požadovaný průměr, při níž dochází ke zvýšení pevnosti v tahu, požadovaným mechanicko-technologickým vlastnostem a k vytvoření požadovaného hladkého drátu pro další použití. Tažení se provádí na více tažných drátotazích. Drát se během tohoto tažení značně zahřívá, a také dochází ke značnému tření v průvlacích. Průvlaky jsou vyrobené ze slinutých karbidů a jako tažný prostředek používají různé suché mazadla na bázi mýdel. Pro tažení za sucha se používají beze skluzové tažné stroje poháněné vlastními motory. Řízeně ochlazovaný válcovaný drát (ŘOVD) z ušlechtilých uhlíkových ocelí je dodáván ze zaručenou tvářitelností až 80% [2].

Parametry, které musí splňovat drát z uhlíkové oceli třídy 12 pro výrobu (patentovaného) drátu má vysoké požadavky na - vysokou čistotu oceli (bez vnitřních vad)

- malý rozptyl chemického složení oceli
- malá hloubka povrchových vad a oduhličení povrchu
- čistota povrchu bez okují.

V tabulce uvádím příklad tažení ocelového drátu z Ø 5,5 mm na různé požadované tloušťky s různým počtem tahů a procentuálním úběrem[3].

výchozí drát Ø 5,5 mm před tažením s pevností 1020 MPa				
↓ tažení ↓				
Ø drátu	[mm]	2,7	3,1	3,7
počet tahů	[-]	5	4	3
celkový úběr	[%]	75,8	68,3	54,8

Tab.3 Tažení drátu

1.5 Patentování s následnou úpravou ocelového drátu

Patentování ocelového drátu je již součástí mosazící linky ISC 44. Tažený drát je odvíjen pomocí až 30 odvíjedel s vodítky na seřazovací rošt kde jsou dráty uspořádány vedle sebe. Uspořádané dráty vstupují do austenizační tzv. muflové pece. Patentování je tepelné zpracování spočívající v ohřevu drátů průchodem pece na austenizační teplotě Ac_3 .

Je to nejstarší způsob izotermického kalení. Drát s teplotou cca 900 °C až 950 °C se následně ochladí v lázni olova při teplotě 520°C až 550 °C. Při této přechodové teplotě dochází k rozpadu austenitu v nejnižší oblasti perlitické přeměny. Tímto pochodem získáváme houževnatou a pevnou strukturu, která nám zaručuje vysokou redukci průřezu ocelového drátu při dalším tažení (nad 90%) [3].

1.5.1 Patentovací (muflová) pec

Je to plynově vyhřívaná pec s ochrannou atmosférou a řízeně spalovaným zemním plynem. Přívod ochranné atmosféry ($\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{CO}$) bez přístupu O_2 je ve spodní části, která je rozdělená do 5ti celků spojených jedním přívodním potrubím. Těchto 5 přívodních hadic nám zaručuje rovnoměrné pokrytí přiváděné ochranné atmosféry v peci. Zemní plyn je rozveden přívodním potrubím pomocí dmýchadla s regulátorem tlaku do 6ti hořáků s přívodem do všech 5ti celku pece, umístěnými v horní části. Rozvod plynu je zajišťován centrálně. Spaliny vznikající při hoření jsou odváděny pomocí komínů. Na izotermické a anizotermické přeměně austenitu uhlíkových ocelí má vliv několik faktorů: chemické složení, průřez drátů, rychlostí ohřevu a ochlazování.

Pokud by pec nepracovala s ochrannou atmosférou, při ohřevu nad 950 °C by docházelo k rychlé oxidaci povrchu drátu. Tenká vzniklá vrstvička oxidu pro ohřev taženého drátu s původně lesklým povrchem je výhodná, protože zvyšuje emisní koeficient z 0,5 na 0,8. Nadměrná oxidace s tvorbou okují je ovšem nežádoucí. Okuje brání účinnému chlazení ocelového drátu v olovu a navíc by způsobovaly vynášení olova z lázně [3].

- **Typy patentovacích pecí** - Elektrická s vlastním odporovým ohřevem
 - Elektrická s nepřímým ohřevem (trubková)
 - Plynová s přímým ohřevem
 - Plynová muflová

1.5.2 Olověná lázeň

Z pece vstupují ocelové dráty o teplotě 900°C až 950 °C do roztavené olověné lázně s teplotou 520°C až 550 °C . Dochází k přeměně austenitu na jemný perlit. Perlitická přeměna austenitu je u uhlíkových ocelí ukončena během několika sekund. U uhlíkových ocelí

je přeměna austenitu na jemný perlit uskutečněna během několika sekund. Vstupem hrubého ocelového drátu z pece do olověné lázně, vnášíme teplo, které zahřívá olověnou lázeň. Proto při vstupu má tato lázeň u dna potřebné chlazení. Chlazení je zajišťováno pomocí ocelových trubek (hadů), do nichž je ventilátorem dle potřeby vháněn stlačený vzduch z okolí. Teplota olověné lázně je hlídána automatický termostaty. Ocelovou vanu s roztaveným olovem zahřívá 6 hořáků na zemní plyn umístěnými pod touto vanou. Olověná lázeň je pokrytá asi 3 cm vrstvou antracitu.

- **Funkce antracitu** - tepelná izolace olověné lázně
 - ochrana před toxickými výpary (pro obsluhu a prostředí),
 - čistič zbytků nečistot při vstupu a výstupu z lázně,
 - zamezení přístupu vzduchu z důvodu oxidace olova.

Celý průběh procesu je hlídán obsluhou linky, pracovníkem (tzv. patentovač), který má za úkol provádět následující úkoly:

- kontroluje a čistí vstupní a výstupní část olověné lázně
- doplňuje hladinu olověné lázně po okraj postupným opatrným ponorem olověnými cihlami
- hlídá čistotu a rovnoměrné pokrytí lázně antracitem
- ověřuje funkčnost hořáků a hlídá nastavenou teplotu lázně

Obsah C 0,8% až 0,85 % , teplota ohřevu drátu 900 °C – 950 °C , teplota olova 520°C až 550 °C				
Průměr drátu	Rychlost drátu	Doba ohřevu drátu	Doba ochlazování drátu v olovu	Pevnost drátu po patentování
[mm]	[m/min]	[s]	[s]	[MPa]
0,8	35,0	34,3	12,0	1160-1280
1,2	28,0	42,9	15,0	
1,5	62,0	30,0	8,7	
3,0	36,5	51,0	14,8	

Tab.4 Orientační parametry patentování drátu [2]

- **Oplach vodou**, je důležitou součástí při výstupu drátů z olověné lázně je ochlazování a zbavování se zbytků ulpělých nečistot z povrchu drátů. Oplach probíhá pomocí průtočné vodní lázně, která je stále doplňovaná čerstvou vodou. Nečistoty z drátů se usazují na dně nádrže. Tyto sedimenty jsou složeny z tzv. olověného popele (oxidy olova, zbytky antracitu). Sedimenty se vybírají ze dna nádrže manuálně jednou týdně lopatou. Množství odpovídá

několika desítkám kilogramů tohoto nežádoucího odpadu, který má za příčinu znečištění nádrže a také zabránění chlazení vodní lázně. Znečištěná odpadní voda je shromažďována do jímky, odkud je dále čerpána do neutralizační stanice. Odstraněné sedimenty se odváží k recyklaci jako nebezpečný odpad.

1.5.3 Moření v kyselině chlorovodíkové, HCl

Drát procházející uzavřenou mořicí kyselou lázní o délce 8,7 m, objemu 2500 litrů a koncentraci 180 g/l až 220g/l HCl při teplotě 50°C až 60°C, se opět zbavuje okují, složených z chloridů a síranů Fe. Koncentrace Fe v lázni nesmí přesáhnout 120 g/l, tyto složky jsou při každém pokovování nežádoucí. Při procesu moření v kyselině chlorovodíkové dochází k vytváření mořicích kalů, které nám znehodnocují lázeň, proto je nutné vany vypustit a jednou měsíčně celý systém vyčistit. Teplota kyselých lázní je ohřívána průchodem drátů. Přívod chladicí vody se reguluje automaticky na základě teploty kyseliny. Jestliže klesne teplota HCl pod 50°C přívod vody je automaticky zastaven a dráty o teplotě 520 °C až 550 °C vstupují přímo do kyselé lázně, kde ji opět zahřívají. Kyselina chlorovodíková z pracovní části je odváděná do dvou zásobních nádrží, odkud je čerpadlem vrácená zpět do mořicí lázně. Tento oběh nám zaručuje požadovanou cirkulaci kyselé lázně. Uzavřená kyselá lázeň je proto, aby nebyla ohrožena obsluha a okolí, z důvodu odpařování nebezpečných výparů vznikajících při moření drátů. Nebezpečné výpary kyselého vzduchu jsou pomocí aktivního odtahu propírány vodou a dále vypouštěny komínem do okolí. Obsluha zařízení během každé směny kontroluje množství lázně a složení v provozní laboratoři [4].

- **Oplach vodou**, je zajišťován cirkulačním oběhem s přelivem vany a přívodem čerstvé vody. Zbytky kyseliny chlorovodíkové jsou smývány vodou, která je přepady odváděná do odpadní jímky a dále do neutralizační stanice.

1.5.4 Elektrolytické moření v kyselině sírové, H₂SO₄

Elektrolytickým mořením v H₂SO₄ docílujeme dočištění povrchu vlivem působení H₂SO₄ a elektrického proudu. Plastová mořicí vana o objemu 750 litrů je ve své pracovní části dna vyložena 6 ti olovenými anodami střídavě zapojenými +/- .Do těchto olovených elektrod je přiváděn stejnosměrný proud ze zvláštního usměrňovače. Dodávané množství

elektrického proudu závisí na průměru, čistotě a počtu drátů. Hodnoty proudu dodávané pro dané průměry drátů, rychlosti posuvu apod. jsou tabulkově stanoveny, ale v praxi se vychází z dlouholetých zkušeností kdy se tyto hodnoty liší. Teplota mořicí lázně je 20°C až 30°C při koncentrované H_2SO_4 500 g/l až 750 g/l. Při poklesu koncentrované kyseliny pod stanovenou hodnotu 550 g/l je nutné vyměnit část kyseliny v rozsahu 200 litrů. Při každé úpravě kyseliny během provozu chemik čistí oblast olověných anod, aby nedocházelo k jejich zanášení. Kal vzniká z olověných anod (síran olovnatý) a z katod což jsou ocelové dráty (síran železnatý). Z důvodu nežádoucího zastavení cirkulace mořicí lázně při čištění je vhodné tuto operaci provádět při výměně cívek na navíjedlech. Celková výměna mořicí lázně se provádí jednou za 14 dní. Přesáhne-li koncentrace Fe množství 12g/l je nutno také mořicí lázeň vyměnit. Použitá mořicí lázeň se vypouští do neutralizační stanice k dalšímu zpracování [4].

1.5.5 Depasivace

Po moření v kyselině sírové následuje dvojnásobný oplach ve vodní lázni a depasivace. Moření v kyselinách může pasivovat povrch ocelí, což komplikuje další zpracování povrchu drátu. Depasivace v hydroxidu sodném (NaOH) slouží k alkalizaci povrchu drátů před vstupem do kyanidové lázně. Zabraňuje přenosu kyselých vod do kyanidové lázně a zvyšuje smáčivost povrchu drátů a odstraňuje poslední zbytky kyselin.

Koncentrace louhu je 50 g/l, v případě poklesu pod tuto stanovenou hodnotu přidá pracovník obsluhy 25 kg pytel NaOH do lázně. Pracovní objem lázně je 500 litrů. Udržování lázně je zajišťováno průběžně pověřeným pracovníkem, který kontroluje pH pomocí indikačního papírku jednou denně během směny. ($\text{pH} > 12$, modrá barva) [4].

1.5.6 Mosazení

Z depasivační lázně vstupují ocelové dráty do mosazících kyanidových lázní. Pomosazení drátů je prováděno galvanicky na principu vylučování slitinových (Cu a Zn) povlaků z komplexních kyanidových sloučenin.

Množství a poměr Cu/Zn v lázni určuje složení mosazného povlaku. Nedostatek vylučovaného kovů v mosazící lázni způsobuje zpomalení vylučování až úplné zastavení.

Nadbytek kovů vede k nekvalitnímu vylučování houbovitého povlaku. Lázeň se často zanáší postupným nárůstem obsahu kovů. Při obsahu Cu přesahující 60 g/l se odpouští cca 1000 l lázně a nahrazuje se 1000 litry kondenzované vody s následným doplněním odpovídajícího množství (NaOH 60 kg a NaCN 12 kg) [4].

Pro průměry drátu v rozmezí 0,78 mm – 1,7 mm je stanoven poměr Cu/Zn na hodnotu 11,5. Vliv to má na procentuální obsah mědi ve výsledném mosazném povlaku. Tato hodnota je stanovená výrobcem linky a dlouholetou prověřenou praxí.

- **Anody** - mosazicí lázně s pracovním objemem 4500 litrů se skládají ze 14ti cel. Každá z cel má 14 anod, které jsou uloženy na sítu ve spodní části mosazicí lázně. Tyto anody jsou vyrobeny z mosazného válcovaného plechu o rozměru 200 mm x 250 mm x 20 mm. Válcované anody se mohou používat jen po vyžhání na 500°C a odstranění okují mořením [5]. Anody jsou připojeny střídavě na každou celu zvlášť z levé a pravé strany pomocí dvou přívodu stejnosměrného proudu o napětí 2 V až 3 V a proudovou hustotou 2,5 A/dm² až 3 A/dm². Přívodem proudů do mosazných anod ponořených v lázni o teplotě 60±2 °C se uvolňují kationy mědi a zinku. K procesu mosazení se používají mosazné anody s obsahem 68 % až 70 % mědi a anody měděné. Měděné anody se ukládají do cel mezi mosazné anody a slouží k regulaci požadovaného procentuálního obsahu mědi ve výsledném mosazném povlaku. Opotřebené (rozpuštěné) anody se nahrazují novými, nevyměňují se všechny, ale jen nevyhovující. Plocha jednotlivých opotřebených anod by neměla klesnout cca. pod 80 %, neboť se nám to projeví v nárůstu anodického proudu. Stoupne-li anodický proud nad 3 A/dm² je to signál ke zmiňované výměně nebo doplnění těchto mosazných anod.

- **Funkce cel** - počet zapojených cel (anodových okruhů) ke stejnosměrnému proudu s mosaznými anodami nám mění velikost proudové hustoty. Tímto dochází ke změně složení mosazného povlaku. Nižší počet cel s anodami = vyšší proudová hustota. Proudová hustota má vliv na tažnost mosazného povlaku, proto se řídíme přesně stanovenými tabulkovými hodnotami. Přidáním jedné cely, zvýšíme % Cu v povlaku o 1% až 2 % (změna funguje i naopak). Množství naneseného mosazného povlaku je dáno proudem, který prochází galvanickou lázní [4].

- **Katody** - katodou je ocelový drát, stejnosměrný proud je přiváděn na vodící válec s proudovou hustotou 10 A/dm² až 15 A/dm². Na katodě (ocelovém drátu) dochází vlivem průchodu stejnosměrného proudu k vylučování mosazného povlaku v závislosti na poměru obou kovů, proudové hustotě a počtu zapojených cel.

- **Galvanická lázeň** - galvanická mosazící lázeň o objemu 4500 litrů, je vyhřívána parním potrubím na teplotu 60 ± 2 °C regulace teploty je snímána termočidly a automaticky ovládána. Teplota lázně je velmi důležitá. Při teplotě nad 62 °C se vylučuje negativní houbovitý povlak. Pod teplotou 60 °C klesá obsah % Cu v mosazi, drát se stává špatně tažitelný (vzniká křehkost mosazi). Galvanická lázeň je udržována na konstantním objemu a automaticky doplňována z ekonomického oplachu. Ekonomický oplach slouží k doplňování stanovené hladiny galvanické lázně kondenzovanou demineralizovanou vodou odpařenou z této lázně a k zabránění dalšímu vynášení této lázně dráty.
- **Složení lázně** - koncentrace
 NaOH min.60 g/l (hydroxid sodný)
 NaCN 10,5 g/l až 12,5 g/l (kyanid sodný)
 Cu 45 g/l až 55 g/l (měď)
- **Udržování lázně** - Koncentraci NaOH (hydroxidu sodného) v lázni kontrolují chemici tak, že při poklesu pod 60 g/l přidá chemik 25 kg pytel NaOH. Při procesu mosazení nastává snižování obsahu NaOH následkem elektrolýzy. NaOH má vliv na rozpouštění anod a je nositelem vodivosti roztoku. Koncentrace NaCN (kyanidu sodného) se pohybuje v rozmezí 10,5 g/l – 12,5 g/l, při jeho poklesu pod stanovenou mez je chemiky doplněná dávka o objemu cca 20 litru s koncentrací 225 g/l . Doplnění NaCN je z nádoby která je umístěna nad linkou. Nedostatek NaCN v lázni způsobuje problémy s rozpouštěním anod, polarizací a následným zvýšením napětí na elektrolyzáru [4].
- **Čištění lázně** - pomosazovací lázně se musí udržovat čisté, proto je kal nutné odstraňovat. Odstranění se provádí pomocí sedimentace. Zanášení lázně je způsobeno uhličitánem sodným, který vzniká při elektrolýze. Absorpcí vzdušného CO₂ do NaOH, (Na₂CO₃) koncentrace vzrůstá v teplé lázni a při jejím ochlazení v usazovacích nádržích nad linkami krystalizuje. Nečistoty, které by zůstávaly v lázni by způsobovaly zhoršenou přilnavost povlaků (puchýře, různorodou barevnost). Výměnu lázně je nutno provést po 15 dnech až 20 dnech provozu. Lázeň se vypustí do odkalovací nádrže, dochází k vyčištění van s anodami vodou a zbavení se zbytků ulpěných kyanidů pomocí chlornanů. Použitá voda k čištění je vypouštěna do neutralizační stanice. Odkalená lázeň se vrací zpět do mosazících van, kde je chemikem na základě rozboru lázně doplněná chemikáliemi na požadovanou koncentraci [4]. Složení lázně je dáno výrobcem linky a dlouholetou praxí.
- **Oplach vodou** - z mosazící kyanidové lázně vstupují pomosazené dráty přes již zmiňovaný ekonomický oplach do dvojnásobného průtočného oplachu studenou a jedním oplachem horkou vodou o teplotě 65°C až 75 °C. Oplachy vodou slouží k dokonalému

očištění od zbytků usazených solí na povrchu drátů z kyanidové lázně. Odpadní voda po čištění drátů odchází do neutralizační stanice.

1.5.7 Obecně platné vztahy

Obecně platné vztahy používané při výpočtech parametrů na mosazící lince ISC 44 [4].

- Hmotnost vyloučeného kovu na drát $m = A \cdot I \cdot t$ (1)

- Množství proudu na jeden drát $I = a \cdot d^2 \cdot v \cdot n \cdot 0.212$ (2)

- Množství skutečného proudu potřebného k vyloučení povlaku $I_{sk} = \frac{I}{\eta}$ (3)

- Elektrochemický ekvivalent $A = \frac{100}{\frac{\%Cu}{ACu^-} + \frac{\%Zn}{AZn^{2-}}}$ (4)

- Elektrochemický ekvivalent pro jednomocnou měď a dvojmocný zinek

$$ACu^- = \frac{A_R Cu}{96484} \qquad AZn^{2-} = \frac{A_R Zn}{2 \times 96484} \quad (5)$$

- Rychlost navíjení drátu $v = \frac{45}{d}$ (6)

1.5.8 Sušení pomosazeného drátu

Dráty vycházející z oplachových van vstupují do plynem vyhřívané sušící pece s cirkulačním ventilátorem kde se teplota pohybuje v rozmezí 250 °C až 300°C. V peci se dráty zbavují zbytků nežádoucí vlhkosti.

1.5.9 Navíjení a další zpracování

Navíjení drátů na cívky je zajišťováno pomocí navíjedel s regulovatelnou rychlostí navíjení, která je závislá od průměru navíjeného pomosazeného drátu. Rychlost navíjení udává výrobce linky ISC 44 se stanoveným koeficientem 45, který podělíme daným průměrem pomosazeného drátu (6).

Výstupní pomosazený ocelový drát Ø 0,8 mm až 1,65 mm po navinutí na cívky, je dále zpracován mokřím tažením s prokluzem na drátotazích HBC a HBZ. Drátotahy používají tažnou emulzi k mazání a zároveň ke chlazení drátů, neboť tažením se drát zahřívá. Z Ø 0,8 mm až 1,65 mm táhneme drát přes několik průvlaku na požadovaný Ø 0,15 mm až 0,35 mm.

Slaňování - tažené dráty se dále zpracovávají na ocelové kordy na slaňovacích strojích a to dvěma základními způsoby.

- vyrobením duše kordů (3 x 0,15 mm ; 3 x 0,20 mm) a opleť 6ti dráty na strojích KGM (Ø 0,27 mm ; Ø 0,35mm) vznikají ocelové kordy 3 x 0,15 mm + 6 x 0,27 mm a 3 x 0,20 + 6 x 0,35 mm.
- výroba kordů jednou operací slaňováním vzniká konstrukce 2 + 2 x (počet kordů různého Ø) na strojích MDT.

Experimentální část

2 Řešení stávající problematiky související s kvalitou povlakovaných drátů

Řešení musí splňovat několik důležitých kritérií :

- řešení musí být ekonomicky výhodné – minimální náklady na úpravu zařízení
- překlopení výroby z jednoho výrobku do druhého nesmí prodlužovat dobu nutnou k technologické přestavbě zařízení nad dobu používanou v současné době.
- vyrobený drát musí být bez zvýšených nákladů zpracovatelný v následujícím výrobním kroku – tažení za mokra na finální průměry, tj. minimum přetruhu při tažení, nezvýšená spotřeba průvlaků a bez nutnosti výměny tažné emulze za jiný typ.
- pomosazený tažený drát musí být bez problému zpracovatelný v následném výrobním kroku slaňování do výsledného výrobku (ocelového kordu) s vysokou nosností tj. minimum přetrhů na slaňovacích strojích.
- v neposlední řadě musí vyrobený kord splňovat hodnoty jednotlivých vlastností specifikovaných zákazníky, jako je nosnost a statická adheze k pryži.

Metody snížení obsahu Cu v mosazné vrstvě, které umožňuje používané technologie :

- snížení teploty mosazicí lázně
- zvýšení obsahu NaCN v mosazicí lázni
- změna poměru kovů (Cu/Zn) rozpuštěných v lázni
- změna složení mosazných anod (Cu/Zn) z 70/30 na 63/37 [%]
- kombinace použitých metod

K odzkoušení navržených experimentů mi byla poskytnuta stávající linka v období technologické přestávky dalšího návazného zařízení.

2.1 Snížení teploty mosazicí lázně

Snížením teploty mosazicí lázně z 60 ± 2 °C na cca. 50 °C dosáhnou snížení obsahu Cu ze 70% na požadovaných 63% z v mosazné vrstvě drátu (viz. tab.5). Tento způsob snižování teploty lázně nepoužíváme, přestože mosazná vrstva na ocelovém drátě vykazuje předpokládané požadované složení poměru (Cu/Zn) i vzhledové vlastnosti, ale z dlouholeté

zkušenosti z praxe nezaručuje mosazná vrstva na ocelovém drátu ve výrobním procesu zpracování mokrým tažením dobrých výsledků. Zjistil jsem že drát se stává za těchto teplot špatně tažitelný (vzniká křehkost mosazi). U ocelových drátů dochází při tažení k častým přetrhům a nadměrnému nežádoucímu stěru mosazných povlaků v drátotazích.

Teplota lázně	Obsah Cu v mosazi
60 °C	70%
58 °C	68%
55 °C	67,5%
52 °C	65%
50 °C	63%
pod 50 °C nelze použít lázeň z důvodu vzniku vysokého obsahu solí (dochází ke krystalizaci soli Na_2CO_3)	

Tab.5 Závislost snižování teploty lázně na % poměru Cu

2.2 Zvýšení obsahu NaCN v mosazící lázni

Používaná mosazící lázeň reaguje na obsah volného kyanidu (NaCN +volný kyanid vázaný na zinek). Snižováním obsahu NaCN dochází ke zvyšování obsahu Cu v mosazi nanášeného na drát a naopak zvyšováním obsahu NaCN dochází ke snižování obsahu Cu v mosazi nanášeného na drát.

Z teorie vyplývá že změnou obsahu NaCN v lázni o 2,5 g/l způsobí změnu obsahu Cu v mosazi o cca.1%. Standardně používaná lázeň obsahuje cca. 10,5-12,5 g/l NaCN tudíž ke snížení obsahu Cu v mosazné vrstvě by bylo nutné zvýšit obsah volného kyanidu na 18-20 g/l popř. i více. Tato možnost byla vyzkoušena ve zkušebním provozu s následujícími výsledky.

Obsah NaCN v lázni	Obsah Cu v mosazi
10 g/l	70 %
12 g/l	68,8 %
14 g/l	66,9 %
16 g/l	65,5 %
18 g/l	64 %
20 g/l	61,6 %

Tab.5 Závislost snižování volného kyanidu na % poměru Cu

Z vyhodnocených zkoušek měření obsahu Cu v mosazné vrstvě jsem stanovil optimální obsah volného kyanidu v rozmezí 18-20 g/l , při teplotě lázně 60 ± 2 °C. Tento pomosazený ocelový drát jsme postupně zkoušeli zpracovávat na dalším výrobním kroku, což je mokré tažení. Z výsledku sledování a provedení zkoušek vyplynulo, že ani tato metoda není výhodná pro výrobu, jelikož docházelo k častému trhání drátu a nadměrnému stěru mosazi. Akceptovatelný stěr mosazného povlaku z drátu je v rozmezí 12-15 % . Při naší metodě zkoušení docházelo ke stěru mosazi v rozmezí 20-25 % a poškození průvlaku o 50% zapříčiněným právě tímto stěrem, který zanášel průvlak a docházelo k přetrhům drátu, což je pro nás nevyhovující stav.

Vzhledem k tomu že na lince ISC 44 probíhá tepelná úprava drátu (patentování), může mít také tento technologický postup negativní vliv na výrobní operaci mokrého tažení. Proto jsme ve zkušební laboratoři ověřili kvalitu drátu po patentování. Provedl jsem zatěžovací zkoušky drátu Ø 1,65 mm a to na tah, ohyb a krut. Tyto technologické zkoušky vykazovaly odpovídající požadované hodnoty. Proto jsme vyvodili stanovisko, že patentování nemá vliv na zmíněné přetrhy a nežádoucí stěry mosazných povlaků v drátotazích. Ujistili jsme se že příčinou nežádoucích přetrhů a stěrů mosazného povlaku z drátů, je způsobeno snižováním teploty mosazící lázně a také zvýšením obsahu NaCN v mosazící lázni.

2.3 Změna poměru kovů (Cu/Zn) rozpuštěných v lázni

Tuto metodu změny poměru kovů (Cu/Zn) rozpuštěných v lázni jsem vyloučil na samotném začátku z důvodu výroby drátu s různým složením mosazné vrstvy. Změna poměru (Cu/Zn) lze provést přidáním kyanidu zinečnatého $\text{Zn}(\text{CN})_2$ a kyanidu měďného CuCN , stabilizace lázně přidáním těchto složek je z časového hlediska nepřijatelná. Na lince ISC 44 se vyrábí více druhů sortimentu s různým složením mosazné vrstvy, jako jsou např. i hadicové pomosazené dráty, které musí vykazovat jiné chemické složení povrchové vrstvy než ocelové kordy. Z tohoto hlediska by to bylo velmi neekonomické, protože bychom museli při každé změně sortimentu měnit lázeň, která obsahuje 4500 l , ale také z důvodu skladování lázní, výměně a nedostatečných prostorových možností.

2.4 Změna složení mosazných anod (Cu/Zn) z 70/30 na 63/37 [%]

Původní použití mosazných anod s poměrem kovů Cu 70% a Zn30% odpovídalo požadavkům vyráběného sortimentu.

Z důvodu ekonomického a také z požadavků odběratelských firem, jsem vyzkoušel i použití anod s poměrem Cu 63 % a Zn 37 %. Ostatní podmínky provozu linky, což je rychlost posuvu ocelového drátu, teploty lázní, proudových hustot apod. byly nezměněny. Za použití těchto nových anod se složením Cu 63 % a Zn 37 % jsem vyrobil zkušební dávku ocelového drátu, s požadovanými parametry. Dosáhl jsem vrstvu mosazného povlaku na drátu s obsahem Cu 64,5 %. Tento drát byl následně zpracován mokřím tažením s uspokojivými výsledky, kdy stěr mosazné vrstvy odpovídal doporučeným 15 % . Spotřeba průvlaků potřebných pro tažení byla nezměněna a také nebyl zaznamenán zvýšený výskyt přetrhů drátu. Vzhledem k tomu že při mokřím tažení dochází ke zvýšení obsahu Cu v mosazné vrstvě o cca. 1% , vykazoval tažený drát v průměru obsah Cu v mosazné vrstvě 65,6 %, což odpovídá téměř horní hranici specifikace odběratele pro daný výrobek. Proto bylo nutné upravit další parametry lázně takovým způsobem, aby bylo dosaženo průměrného množství Cu v mosazné vrstvě na 63 %.

Nemohl jsem již snižovat obsah Cu v anodách z důvodu nutnosti výroby dalších výrobků s obsahem Cu 70 %, jelikož jsme ze snadné zaměnitelnosti nechtěli používat anody s jiným poměrem Cu a Zn.

Tato metoda byla vyzkoušena, ale vznikaly při výměně anod jednoho typu za druhý velké časové ztráty a museli bychom také rozšířit skladovací prostory pro uskladnění anod.

2.5 Kombinace použitých metod

Zvolil jsem kombinaci výše použitých metod. Základem bylo použití anod se složením mosazi Cu 63 % a Zn 37 % při nezměněném obsahu Cu v lázni 50 g/l s odpovídajícím poměrem Zn 10,5 g/l až 12,5 g/l, teploty lázně 60 ± 2 °C, proudové hustoty ani rychlosti posuvu drátů se také nezměnily . Pro výrobu kordových drátů se použije obsah volného kyanidu s poměrem 12 g/l až 15 g/l .

Pro výrobu drátu s vyšším obsahem (Cu > 68 %) v mosazné vrstvě např. pro hadicové dráty použijeme obsah volného kyanidu v poměru 10 g/l až 12 g/l. Pokud je požadován ještě vyšší obsah Cu v mosazné vrstvě nelze snižovat obsah volného kyanidu z důvodu rozpadu

kyanidových komplexů, proto je část mosazných anod nahrazena anodami měděnými. Počet Cu anod je stanoven průběžně na základu rozboru mosazné vrstvy na drátě. Běžně se používá 10 – 20 měděných anod rozložených v celách. Pravidlem jsou cca. 1-2 měděné anody na celu.

3 Volba počtu vzorků, metodiky zkoušení, použitého zařízení a výsledků zkoušek

Počet vzorků pro jednotlivé zkoušky jsem zvolil 35 ks. Rozhodující význam pro hodnocení ocelového drátu, mají mechanické vlastnosti. Podle způsobu působení síly dělíme zkoušky na statické a dynamické. Všechny vykonané zkoušky ocelového drátu probíhaly při vnitřní teplotě 20°C. Pomosazený ocelový drát Ø 1,65 mm byl vyhodnocen:

- tahovou zkouškou
- střídavým ohybem
- krutovou zkouškou
- metalograficky pod mikroskopem
- adhézní zkouškou (Ø 2 x 0,30 mm)

3.1 Statická zkouška tahem

Podle ČSN EN 10002-1 spočívá zkouška v postupném zatěžování zkušební tyče (tahovým napětím) až do jeho přetržení. Pevnost a kontrakce ocelového drátu je měřítkem při zkoušce tahem. Tato tahová statická zkouška, kterou můžeme kdykoli zopakovat je základní zkouškou materiálu [8].

3.1.1 Použité zařízení

Zkoušku patentovaného pomosazeného ocelového drátu jsem provedl v laboratoři na trhacím stroji TIRA TEST 2805. Trhací stroj je vybavený zařízením k upnutí zkušebního vzorku, kde vzorek je plynule zatěžován stanovenou rychlostí pomocí hydraulického zařízení, které vyvíjí potřebnou požadovanou sílu až do jeho přetržení.



Obr. 1 Trhací stroj TIRA TEST 2805

3.1.2 Použité vzorky drátu

Tahovou zkoušku jsem provedl na 35. vzorcích pomosazeného ocelového drátu Ø 1,65 mm s chemickým složením mosazi (Cu/Zn) v poměru 63% Cu , 37% Zn . Zkoušel jsem drát po patentování, který byl pomosazen metodou snižování teploty mosazící lázně a zvýšením obsahu NaCN v mosazící lázni – (viz. kapitola 2.2). Je to metoda kde jsem vyvodil stanovisko, že patentování nemá vliv na zmíněné přetrhy, ale nežádoucí přetrhy a stěry mosazných povlaků v drátotazích byly způsobeny právě zvýšením obsahu NaCN v mosazící lázni.

Tahovou zkoušku jsem také provedl pro srovnání na 35. vzorcích pomosazeného ocelového drátu Ø 1,65 mm s chemickým složením mosazi (Cu/Zn) v poměru 70% Cu, 30% Zn.

Zkoušené ocelové dráty mají v obou případech stanovenou délku 250 mm, Ø 1,65 mm a rychlost tažení 100 mm/min.

3.1.3 Výsledky zkoušek

Stanovení výsledků u všech vzorků jsem provedl pomocí PC, který mi vyhodnotil dané toleranční odchylky pro různý průměr zkoušeného drátu. Výsledky vyhodnocených tahových zkoušek nám ukazují protokoly o zkoušce (viz.příloha A, B,). Tahové zkoušky jsem provedl na 35. vzorcích pomosazeného ocelového drátu s označením C80K pro výrobu ocelového kordu s chemickým složením mosazné vrstvy (Cu/Zn) v poměru 63% Cu, 37% Zn a 70% Cu , 30% Zn , a následně vyhodnotil. Zkoušky nám ukázaly, že v obou případech se naměřené hodnoty od sebe liší jen v malém rozpětí. Stanovená povolená pevnost drátu v tahu R_o se pohybuje v toleranci 1280 ± 50 MPa. Tyto podmínky splňují obě vyhodnocené zkoušky. Rozhodující je pro nás ocelový pomosazený drát se složením (Cu/Zn) v poměru 63% Cu , 37% Zn který vykazoval naměřenou střední hodnotu pevnosti drátu v tahu 1284.857 MPa . Hodnoty stanovených minimálních napětí v tahu jsou pro příslušné průměry pomosazené ocelové drátů pro výrobu kordů uvedeny v DTP podniku závodu Ocelové kordy.

3.2 Zkouška drátu střídavým ohybem

Podle ČSN ISO 7801 spočívá zkouška ve střídavém ohýbání drátu přes trn o daném poloměru. Poloměr ohybového trnu pro ocelový drát Ø 1,65 mm je 5 mm (viz.tab.6). Účelem je zjistit odolnost materiálu proti porušení při střídavém namáhání ohybem s amplitudou 90°. Počet ohybů je mírou houževnatosti materiálu z hlediska dynamického namáhání [3, 9].

Jmenovitý průměr drátu; d [mm]		Poloměr ohybacích válcových ploch
přes	do	R [mm]
1,0	1,5	3,75
1,5	2,0	5
2,0	3,0	7,5

Tab.6 Závislost průměru drátu na velikosti ohybového trnu

3.2.1 Použité zařízení

Zkoušku patentovaného pomosazeného ocelového drátu jsem provedl v laboratoři na ohýbacím stroji TAVNOTEST. Ohýbací stroj je vybavený zařízením k upnutí zkušební vzorku, kde vzorek je dynamicky namáhán unášecem přes ohybový trn a následně vyhodnocen po porušení materiálu pomocí počítadla.



Obr.2 Ohýbací stroj TAVNOTEST

3.2.2 Použité vzorky drátu

Proto abych zjistil zda vzorky vyhovují požadovaným hodnotám, provedl jsem ohybovou zkoušku na 35. vzorcích pomosazeného ocelového drátu \varnothing 1,65 mm. Zkoušené vzorky pomosazeného ocelového drátu s požadovaným složením (Cu/Zn) v poměru 63% Cu a 37% Zn jsem porovnal s dosavadním poměrem 70% Cu a 30% Zn a následně vyhodnotil.

3.2.3 Výsledky zkoušek

Výsledky zkoušek střídavým ohybem jsem provedl na drátech s označením C80K pro výrobu ocelového kordu s chemickým složením mosazné vrstvy (Cu/Zn) v poměru 63% Cu , 37% Zn a 70% Cu , 30% Zn. V obou případech se naměřené hodnoty od sebe liší jen v malém rozpětí. Stanovený minimální počet ohybů drátu Ø 1,65 mm přes ohybový trn poloměru 5 mm je 10. Tyto podmínky splňují obě vyhodnocené zkoušky. Zkoušel jsme drát po patentování, který byl pomosazen metodou snižování teploty mosazící lázně a zvýšením obsahu NaCN v mosazící lázni, (viz. kapitola 2.2). Je to metoda kde jsme vyvodil stanovisko, že patentování nemá vliv na zmíněné ohybové zkoušky drátu.

Výsledky pracovních operací jsou zaznamenány v protokolu o zkoušce (viz.příloha C, D). Hodnoty stanovených minimálních ohybových cyklů jsou pro příslušné průměry pomosazené ocelové drátů pro výrobu kordů jsou uvedeny v DTP podniku závodu Ocelové kordy.

3.3 Zkouška drátu krutem

Krutová zkouška dle ČSN ISO 7800, patří mezi nejtvrďší mechanické zkoušky drátu. Dochází k dynamickému namáhání relativně velkého objemu materiálu. Zkoušku jsem provádí za účelem zjištění tvárnosti a stejnorodosti materiálu. Materiál zkušebního vzorku je skrucován kolem své osy až do jeho porušení a nebo dosažení stanoveného počtu krutů. Počet krutů nám udává houževnatost materiálu. Kroucení zkušebního vzorku je prováděno ve stejném smyslu otáčení. Zkouška se obvykle vykonává od průměru drátu 0,5 mm do 10,0 mm [10].

3.3.1 Použité zařízení

Krutovou zkoušku jsem provedl na stroji TARNOTEST. V mém případě byly zkoušené pomosazené ocelový dráty Ø 1,65 mm, kde jsem počítal i s předpětím které je menší než 4 % pevnosti drátu. Drát jsem upnul do pevné a pohyblivé čelisti a přiklopil ochranný kryt. Spuštěním stroje jsem sledoval ovládací panel s počítadlem, kde pomocí popisovače byla zaznamenána výsledná hodnota.



Obr.3 Stroj ke zkoušce krutu TARNOTEST

3.3.2 Použité vzorky drátu

Krutovou zkoušku jsem provedl na 35. vzorcích pomosazeného ocelového drátu \varnothing 1,65 mm s chemickým složením mosazi (Cu/Zn) v poměru 63% Cu , 37% Zn . Zkoušel jsem drát po patentování, který byl pomosazen metodou snižování teploty mosazící lázně a zvýšením obsahu NaCN v mosazící lázni – (viz. kapitola 2.2). Je to metoda kde jsem vyvodili stanovisko, že patentování nemá vliv na zmíněné krutové vlastnosti drátu.

Krutovou zkoušku jsem provedl pro srovnání také na 35. vzorcích pomosazeného ocelového drátu \varnothing 1,65 mm. s chemickým složením mosazi (Cu/Zn) v poměru 70% Cu, 30% Zn. (Zkušební délka drátu v obou případech $L_Z=165$ mm při 1 ot./s)

jmenovitý průměr d [mm]		zkušební délka N_K	nejvyšší otáčky
od	do	[mm]	[ot./s]
0,3	1,0	200 x d	3
1,0	5,0	100 x d	1

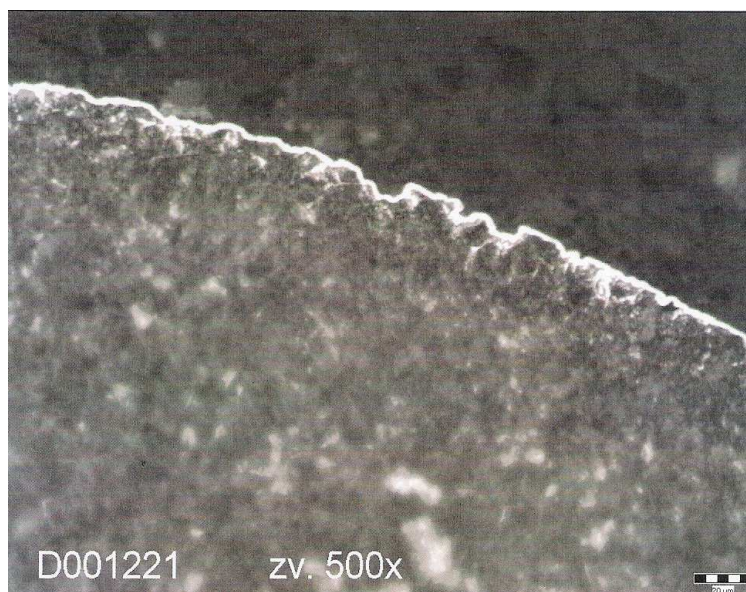
Tab.č 7 Zkušební délky a rychlosti otáčení ocelových drátů kruhového průřezu

3.3.3 Výsledky zkoušek

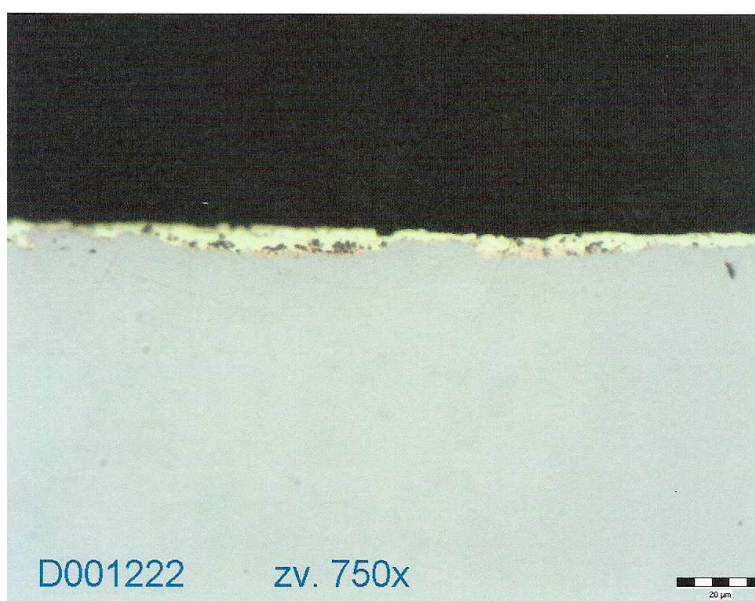
Výsledky vyhodnocených krutových zkoušek nám ukázaly, že v obou případech se naměřené hodnoty od sebe liší jen v malém rozpětí. Stanovený minimální počet krutů u pomosazeného drátu Ø 1,65 mm je 29. Tyto podmínky splňují obě vyhodnocené zkoušky. Rozhodující je pro nás ocelový pomosazený drát se složením (Cu/Zn) v poměru 63% Cu, 37% Zn, který splnil minimální hodnoty naměřených krutů. Výsledky pracovních operací jsem zaznamenal v protokolu o zkoušce, (viz.příloha E, F). Hodnoty stanovených minimálních krutů pro dané průměry patentovaných pomosazených drátů jsou pro příslušné průměry jsou uvedeny v DTP podniku závodu Ocelové kordy.

3.4 Metalografické vyhodnocení

Metalografické vyhodnocení ocelového drátu a mosazného povlaku se uskutečnilo pod metalografickým mikroskopem na podélném a příčném řezu. Pro tyto účely vyhodnocování požadované vnitřní struktury materiálu a tloušťky mosazného povlaku jsem využil externí laboratoře, kde jsem s vedoucím zkušebny pomocí metalografického mikroskopu umožňující zvětšení 500x až 750x mohl vyhodnotit strukturu povrchu a řez drátu.



Obr.4 Charakter povrchu s povlakem + oduhličení. Příčný řez, leptáno nitalem, (500x)



Obr. 5 Lokálně narušený povrch. Podélný řez, neleptáno (750x)

- **Zápis o zkoušení** - na pomosazených vzorcích ocelových drátů Ø 1,65 mm, jsem provedeny mikroskopické vyhodnocení na podélném příčném řezu. Na povrchu vzorku byly zjištěny v příčném směru nerovnosti vzhledu dolíku nebo jamek do hloubky 0,008 mm. Některé nerovnosti jsou vyplněny materiálem povlaku, který pokrývá celý obvod drátu a jeho tloušťka je 1- 2 mikrony.

Struktura na podélném řezu je tvořena převážně jemným perlitem, místy i s počátkem stejnoosého jemného perlitu, po hranicích zrn zbytky feritu a bahnit max. 3 %.

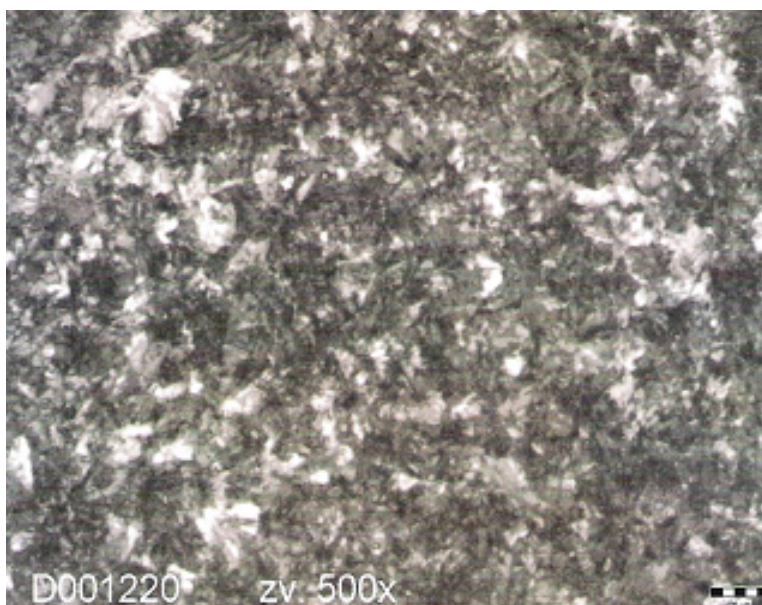
Mikroskopické zkoušky na pomosazených vzorcích ocelových drátů Ø 1,65 mm po patentování nám vykazují na (obr. 4, 5) téměř totožné struktury.

Na (obr. 6) je struktura materiálu jež jsem vyhodnotil v podélném řezu pod metalografickým mikroskopem u metody mosazení s obsahem (Cu/Zn) v poměru 70% Cu , 30% Zn .



Obr. 6 Podélný řez vnitřní struktury pomosazeného ocelového drátu (500x)

Na (obr. 7) je struktura materiálu jež byla vyhodnocena v podélném řezu pod metalografickým mikroskopem u metody mosazení, kdy jsem zvýšil obsah NaCN v mosazící lázni. Mosazení s obsahem (Cu/Zn) v poměru 63% Cu , 37% Zn.



Obr.7 Podélný řez vnitřní struktury pomosazeného ocelového drátu (500x)

Výsledkem těchto mikroskopických zkoušek vyvozují závěr, že patentování nemá vliv na trhání drátů v drátotazích. Důvodem je téměř totožná mikroskopická struktura u obou

zkoušených drátů. Příčinou trhání drátů v drátotazích je zmiňovaný stěr mosazného povlaku, zapříčiněný zvýšením obsahu NaCN v mosazící lázni (viz. kapitola 2.2).

3.5 Adhezní zkouška mosazi k pryži

Adhezní zkouška pomosazeného kordu k pryži spočívá v postupném zatěžování ocelového kordu tahovým napětím. Vulkanizační lis zn. FONTUNE-SRB 140, slouží k vulkanizaci pryže teplotou cca. 155 ± 2 °C, tlakem 10.tun po dobu 30 min. Vulkanizovaný pryžový vzorek s rozměry 1,5x1,5xd je závislý na počtu zkoušených kordů. Adhezní zkoušku jsem provedl na trhacím stroji FONTUNE-SRB 140 . Postupným zatěžováním dochází k vytrhávání drátů z pryže. Stanovení výsledků u všech 12. vzorků jsem provedl pomocí PC, který mi vyhodnotil požadovanou adhezi pomosazeného kordu k pryži. Výsledky pracovní operace jsou zaznamenány v protokolu o zkoušce. Každý výrobce pneumatik má své stanovené specifické hodnoty. Minimální pokrytí kordu po vytržení z pryže musí být 80 %.

Adhezní zkoušku pomosazeného kordu k pryži jsem provedl na 12. vzorcích Ø 2x0,30 mm a délce 100 mm s chemickým složením mosazi (Cu/Zn) v poměru 63% Cu , 37% Zn. Zkoušel jsme drát, který byl pomosazen kombinací použitých metod – (viz. kapitola 2.5). Je to metoda která jako jediná splňovala všechny požadované kritéria (tah, ohyb, krut a metalografické vyhodnocení).

Porovnávací adhezní zkoušku pomosazeného kordu k pryži jsem provedl také na 12. vzorcích Ø 2x0,30 mm a délce 100 mm s chemickým složením mosazi (Cu/Zn) v poměru 70% Cu , 30% Zn a vyhodnotil (viz.příloha G, H).



Obr. 8 Vulkanizační lis FONTUNE-SRB 140

4 Hodnocení a závěr

Na základě mnou zvolených experimentů jsem došel k poznatkům, které jsem shrnul v (tab.7). Porovnávám nově navržené hodnoty mosazné vrstvy na drátě v poměru Cu 63% a Zn 37 % se stávajícím stavem, který je v poměru Cu 70% a Zn 30 %.

- Ověřoval jsem zda snižováním teplot mosazící lázně dosáhnou požadovaných hodnot. Výsledky vyšly negativně, proto jsme tuto metodu vyloučil.
- Experimentálně jsem měnil obsah NaCN v mosazící lázni, kde docházelo k nežádoucímu stěru mosazného povlaku. Proto jsem zkoušel ocelový drát vyhodnotit na statické a dynamické zkoušky. Došel jsem k závěru že patentování nemá vliv na nežádoucí přetrhy drátu.
- Změnu poměru kovů v mosazné lázni jsem vyloučil již před započítím experimentu a to z časových a ekonomických důvodu.
- Změnu složení mosazných anod (Cu/Zn) z 70/30 na 63/37 jsem vyzkoušel, ale vznikaly při výměně anod jednoho typu za druhý velké časové ztráty a museli bychom také rozšířit skladovací prostory pro uskladnění anod, proto i tato metoda byla vyloučená.
- Kombinací použitých metod jsem došel k závěru, že tato metoda je pro výrobu mosazného drátu kdy jsem snižoval obsah Cu v mosazné vrstvě nejvýhodnější a to z důvodu ekonomických a z důvodu použití stejné lázně pro výrobu drátu i s vyšším obsahem Cu v mosazné vrstvě. Došlo jen ke změně poměru volného kyanidu.

Ověření vlivu patentování na pomosazeném drátě		
Tahová zkouška		
	Cu 63 % a Zn 37 %	Cu 70 % a Zn 30 %
Počet	35	35
Min.hodnota [MPa]	1260	1250
Max.hodnota [MPa]	1320	1320
Střední hodnota [MPa]	1284,857	1285,714
Povolená pevnost drátu 1280±50 MPa.		

Ohybová zkouška		
	Cu 63 % a Zn 37 %	Cu 70 % a Zn 30 %
Počet vzorků	35	35
Min.hodnota [MPa]	10	10
Max.hodnota [MPa]	16	16
Střední hodnota [MPa]	12,970	12,857
Min. počet ohybů je 10		
Krutová zkouška		
	Cu 63 % a Zn 37 %	Cu 70 % a Zn 30 %
Počet vzorků	35	35
Min.hodnota [ot.]	30	32
Max.hodnota [ot.]	66	66
Střední hodnota [ot.]	41,457	41,286
Min.počet krutů je 29		
Adhézní zkouška		
	Cu 63 % a Zn 37 %	Cu 70 % a Zn 30 %
Počet vzorků	12 ⁽¹⁾	12
Pokrytí [%]	100 ⁽¹⁾	100
Min. pokrytí ocelového kordu po vytržení z pryže je 80 %		
Poznámka. Adhézní zkouška vykonaná na ocelovém kordu, kombinací použitých metod ⁽¹⁾		

Tab.7 Porovnání experimentálních a stávajících hodnot mosazné vrstvy na ocelovém drátu

Bakalářská práce je založena na experimentálním výzkumu s provedenými statickými a dynamickými zkouškami, které jsou vyhodnoceny. Provedl jsem řadu zkoušek a pokusů, kdy jsem se snažil snížit obsah Cu v mosazné vrstvě na drátu. Snížení obsahu Cu ze 70 % na 63 % jsem provedl s pomocí technologů, kteří mi umožnili na lince ISC 44 provést zmiňované experimenty. Hlavní důvod proč jsem se tímto problémem zabýval je z pohledu ekologického, ekonomického a také z hlediska odběratelů kordů, kteří zvyšují nátlak na výrobu tzv.zelených pneumatik. Jsou to technologie povrchových úprav, které omezují používání nebezpečných látek poškozující životní prostředí.

Přestože galvanická linka ISC 44 bude v budoucnu omezována ve výrobě a postupně zrušena a to z důvodu zprovoznování nové termodifuzní linky, firmě se myšlenka snížení obsahu Cu zamlouvá a bude navržena k projednání s ředitelem závodu Ocelové kordy.

Použitá literatura a odkazy :

- [1] *Nenormalizované značky pro výrobu kordů a patních lanek do pneumatik*, [on/line].
Poslední revize 2007. [cit. 2010-03-06]. Dostupné na WWW:
< [http://www.trz.cz/TRZ/Prilohy.nsf/\(viewPublic\)/KATALOG/\\$FILE/Drat2007.pdf](http://www.trz.cz/TRZ/Prilohy.nsf/(viewPublic)/KATALOG/$FILE/Drat2007.pdf) >
- [2] MARCOL, J. *Tažený ocelový drát 2.díl* . Bohumín: ŽDB a.s. Bohumín, 1996.
- [3] MARCOL, J. *Tažený ocelový drát pro vaše užití* . Bohumín: ŽDB a.s. Bohumín, 1996.
- [4] ŽDB, a.s., *DTP zOK 1/2*. Bohumín: ŽDB, a.s., 2009.
- [5] KOPEC, R.; MAŠTALÝŘ, R.; MUDROCH, O. *Přehled galvanotechniky*. Praha: Práce-
vydavatelstvo ROH, 1955.
- [6] BARTL, D.O. ; MUDROCH, O. *Technologie chemických a elektrochemických
povrchových úprav*, SNTL 1957.
- [7] VOHLÍDAL, J.; ŠTULÍK, K.; JULÁK, A. *Chemické a analytické tabulky*. 1. vyd.
Praha : Grada Publishing, 1999. ISBN 80-7169-855-5.
- [8] ČSN EN 10002-1 Stanovení pevnosti v tahu. 2002.
- [9] ČSN ISO 7801 Zkouška drátu střídavým ohýbáním. 1994.
- [10] ČSN ISO 7800 Zkouška jednoduchým krutem. 2004.